



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10207045 A**(43) Date of publication of application: **07.08.98**

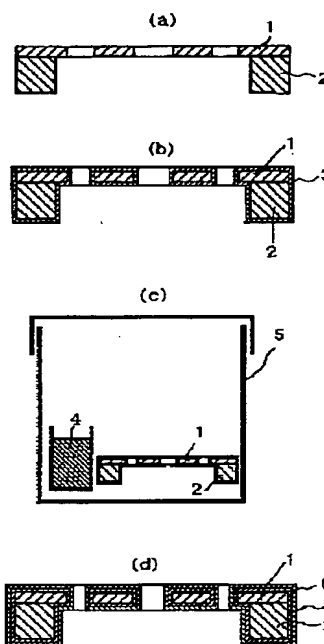
(51) Int. Cl.

**G03F 1/16  
H01L 21/027**(21) Application number: **09014089**(71) Applicant: **NIKON CORP**(22) Date of filing: **28.01.97**(72) Inventor: **SUGIMURA HIROYUKI****(54) RAW GLASS FOR PATTERN PROJECTION****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide raw glass which is raw glass for projection of desired patterns to a sample and substantially prevents dust adhesion.

**SOLUTION:** Oxide films 3 are formed on the front surface and flanks of the through-holes of a substrate 1 formed with the through-holes of the desired patterns to be projected. An org. molecule 4 having a carbon fluoride group at one end and a functional group chemically reacting with a hydroxyl group at the other end is supplied over the entire part of the surface of the substrate 1, by which the functional group of the molecule 4 and the hydroxyl group of the oxide films 3 are brought into chemical reaction to form films 6 of the org. molecule on the oxide films 3 of the substrate 1. The monomolecular films of the carbon fluoride may be formed uniformly on the front surface and flanks of the through-holes of the substrate 1. Since the monomolecular films of the carbon fluoride have small attraction force to the dust, the hardly staining raw glass is obtained.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-207045

(43)公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 1/16

G 0 3 F 1/16

B

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

5 4 1 R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-14089

(22)出願日 平成9年(1997) 1月28日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 杉村 博之

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(74)代理人 弁理士 三品 岩男 (外1名)

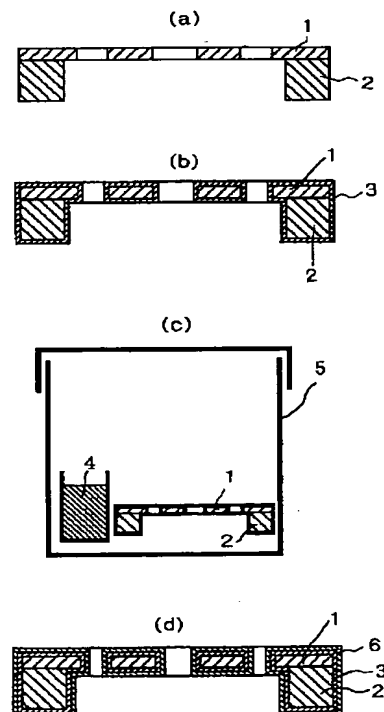
(54)【発明の名称】 パターン投影用原版

(57)【要約】

【課題】 所望のパターンを試料に投影するための原版であって、ゴミが付着しにくい原版を提供する。

【解決手段】 投影すべき所望のパターンの貫通孔が形成された基板1の、表面および貫通孔の側面に酸化物膜3を形成する。そして、一端にフッ化炭素基を有し、他端に水酸基と化学反応する官能基を有する有機分子4を基板1表面全体に供給することにより、分子4の官能基と酸化物膜3の水酸基とを化学反応させ、基板1の酸化物膜3上に有機分子の皮膜6を形成する。この方法では、基板1の表面および貫通孔の側面に一様にフッ化炭素の単分子膜を形成できる。フッ化炭素単分子膜は、ゴミに対する吸着力が小さいため、汚染されにくい原版が得られる。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 投影すべき所望のパターンの貫通孔が形成された基板と、

前記基板の表面および前記貫通孔の側面を覆うように配置された酸化物膜と、

前記酸化物膜の全面を覆う皮膜とを有し、

前記皮膜は、前記酸化物膜と化学的に結合し、かつ、膜表面部にのみフッ化炭素を有することを特徴とするパターン投影用原版。

【請求項2】 請求項1において、前記皮膜は、末端にフッ化炭素基を有する有機分子からなることを特徴とするパターン投影用原版。

【請求項3】 請求項2において、前記皮膜は、前記有機分子の単分子膜であることを特徴とするパターン投影用原版。

【請求項4】 投影すべき所望のパターンの貫通孔が形成された基板と、

前記基板の表面および前記貫通孔の側面を覆うように配置された酸化物膜と、

前記酸化物膜の全面を覆う、フッ化炭素を含む皮膜とを有し、

前記酸化物膜は、前記皮膜と化学的に結合していることを特徴とするパターン投影用原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子線リソグラフィに用いられる、ステンスルタイプのレチクルのようなパターン投影用原版に関し、特に、原版の汚染防止に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ICやLSI等の半導体素子製造工程の一つに、半導体基板の表面に微細なIC回路パターンを形成するためのリソグラフィ工程がある。従来より、このリソグラフィ工程には、フォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィ工程では、基板表面にフォトレジストを塗布し、予め作製しておいた所望のパターンのフォトマスクを通して、フォトレジストに紫外線等の電磁波を照射する。これによってフォトレジストにフォトマスク像を焼き付け、その後フォトレジストを溶媒で処理することにより、フォトレジストをフォトマスク像のパターンに加工する。このフォトレジストパターンをエッチングマスクとして半導体基板をエッチング加工している。

【0003】 しかしながら、このような従来のフォトリソグラフィ技術の場合には、フォトレジストに焼き付け可能な像の分解能が、光の波長によって制限されるため、焼き付け可能な像の分解能には限界があり、たとえば波長の短い紫外線を用いたとしても、0.1μmより細かいパターンを作製することはできなかった。

【0004】 このような欠点を克服し、より微細なパタ

ーンを作り出す技術として、電子線リソグラフィがある。しかしながら、電子線リソグラフィは、細く絞られた電子ビームでパターンをひとつひとつ、いわゆる一筆書きのように描画していくため、パターン描画に著しく時間がかかるという欠点があった。

【0005】 このような電子線リソグラフィのもつ、描画速度が遅く生産性が低いという欠点を克服するため、縮小投影型の電子線露光装置が考案された。これらは、図1(a)に示すように、貫通孔があいたメンブレン1と支持枠2からなるいわゆるステンスルタイプの構造をしたレチクルを使用する。そして、メンブレン1の貫通孔を通して、一括して試料に電子線を投影する。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、縮小投影型の電子線露光装置では、電子線露光中にレチクルがしだいに汚染されてしまうという問題点があった。これは、レチクル表面に吸着した残留ガスが電子線に照射されることによって反応し、炭素質の分解生成物ができることによる。また、電子線露光装置用のレチクルは、多くの場合シリコン製であるが、シリコン製レチクルは、粘着力があるため、これによってゴミが付着しやすい。また、シリコン製レチクルは、表面が鏡面であるため、鏡面の吸着水の表面張力によっても、ゴミが付着しやすいという欠点があった。

【0007】 付着したゴミを除去するには、レーザークリーニングの方式が考案されているが、レーザークリーニングによってレチクルがダメージを受けるという問題がある。

【0008】 本発明は、所望のパターンを試料に投影するための原版であって、ゴミが付着しにくい原版を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明によれば以下のようなパターン投影用原版が提供される。

【0010】 すなわち、投影すべき所望のパターンの貫通孔が形成された基板と、前記基板の表面および前記貫通孔の側面を覆うように配置された酸化物膜と、前記酸化物膜の全面を覆う皮膜とを有し、前記皮膜は、前記酸化物膜と化学的に結合し、かつ、膜表面部にのみフッ化炭素を有するパターン投影用原版である。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 本発明の一実施の形態の原版について説明する。

【0012】 本実施の形態の原版は、電子線露光装置用のレチクルである。本実施例のレチクルは、図1(a)のように、所望のパターンの貫通孔が形成されたメンブレン1と、これを支持する支持枠2からなる。本実施の形態では、メンブレン1および支持枠2ともにシリコンからなるが、支持枠2はシリコン製でなくてもよい。本

実施の形態では、メンブレン1のゴミに対する吸着力を減少させるために、メンブレン1の表面にフッ化炭素を含む皮膜を形成している。以下、フッ化炭素を含む皮膜を形成する方法について説明する。

【0013】図1(a)のレチクルの表面を、一旦、紫外線-オゾン洗浄によりクリーニングする。これにより、メンブレン1および支持枠2の表面全体が酸化され、清浄なシリコン酸化膜3に覆われる(図1

(a))。図2(a)、(b)では、レチクル1および酸化膜3の厚さ方向が強調されて描かれているが、オゾン洗浄によって成長する酸化膜3の厚さは、通常2~3 nmであり、形状の変化は無視できる。このようにして形成されたシリコン酸化膜5の表面には、水酸基が存在する。水酸基の存在は、ATR (Attenuated Total Reflection)法によって確認できる。なお、紫外線-オゾン洗浄は、レチクルの表面に酸素を供給し、これに紫外線を照射することによってオゾンを発生させて洗浄する方法である。

【0014】つぎに、密閉容器8内に、レチクルと、フッ化炭素の末端がトリメトキシシリル基で置換された分子、すなわち、フッ化炭素シラン( $R-Si(OC_2H_5)_3$ )の液体4とを入れる。ただし、Rはフッ化炭素を示す。本実施の形態では、フッ化炭素シランとして、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ を用いる。そして、容器5全体を50~150℃に加熱し、フッ化炭素シラン分子を蒸発させる(図1

(c))。これにより、フッ化炭素シラン分子の蒸気が密閉容器8内の空間を満たし、メンブレン1ならびに支持枠2の表面および微細パターン内に回り込む。そして、メンブレンおよび支持枠2の表面の各部において、フッ化炭素シランのトリメトキシシリル基と、試料6表面の酸化膜の水酸基とが化学反応し、試料6表面全体にフッ化炭素シラン分子が固定される。これにより、レチクルの表面全体に、フッ化炭素シラン分子の単分子膜6が形成される(図2(d))。

【0015】このときフッ化炭素シラン分子の一方の端部のトリメトキシシリル基が酸化膜3側に固定されるため、分子の他方の端部のフッ化炭素基が、単分子膜6の表面側に位置することになる。したがって、この工程により、表面にフッ化炭素基を有する単分子膜6をレチクル表面に形成することができる。

【0016】なお、単分子膜6の上に、2層目のフッ化炭素シラン分子の単分子膜が形成される速度は、試料表面に一層目の単分子膜が形成される速度と比較して格段に遅いため、密閉容器5中にレチクルを入れておく時間を精密に制御しなくとも、レチクル表面に単分子膜6を形成することができる。

【0017】最後に、単分子膜6が表面に固定されたレチクルを、有機溶媒と純水によってリンスし乾燥させる。これにより、図2(d)のように、所望の形状にパ

ターニングされ、表面に、酸化膜3、その上に、フッ化炭素シラン分子の単分子膜6を備えたレチクルが完成する。

【0018】フッ化炭素分子表面には残留ガスの吸着が少なく、電子線照射による炭素質分解生成物の堆積速度も遅いため、本実施の形態のレチクルは、より長時間の連続使用に耐えるレチクルとなる。また、付着したゴミとレチクルの付着力が小さいため、レーザクリーニングを行った場合でも小さなレーザーパワーでゴミを容易に除去することができる。よって、レーザークリーニングによるレチクルダメージを回避することができる。

【0019】フッ化炭素分子は電気的に絶縁性なため、フッ化炭素膜が厚くなると、レチクルの導電性が失われ、電子線露光中にレチクルがチャージアップしてしまうおそれがある。しかし、本実施の形態では、単分子膜6を用いているため、膜厚が非常に薄く、チャージアップしない程度の導電性を確保することができる。

【0020】また、上述の工程で形成される単分子膜6は、酸化膜とフッ化炭素シラン分子との化学反応により形成されるため、蒸着やスパッタリングのような成膜方法では膜を形成しにくい、メンブレン1の貫通孔の側面部分にも、上面部分と同様に一樣な厚さの単分子膜6形成することができる。これにより、メンブレン1の表面のいずれの部分においても、ゴミの付着を防止することができる。

【0021】さらに、単分子膜6は、化学反応により酸化膜3に結合しているため、両者は強固に結合しており、単分子膜6の膜はがれが生じにくい。

【0022】しかも、単分子膜6は、わずか一分子の厚さであるため、メンブレン1の貫通孔パターンがナノメートルオーダーの微細なパターンであっても、その形状を損なう心配がない。

【0023】なお、本実施の形態では、フッ化炭素シラン分子をレチクル表面に供給するために、フッ化炭素シラン分子の蒸気で満たされた容器中にレチクルを配置する手法を用いたが、このような気相法ではなく、液相法、例えば、フッ化炭素シランのメタノール溶液中に、レチクルをディッピングすることによっても、フッ化炭素分子を試料表面に固定化することができる。

【0024】また、本実施の形態では、単分子膜6を形成するための分子として末端官能基はトリメトキシシリル基のフッ化炭素シラン分子を用いたが、酸化膜3の水酸基と反応する基であれば、そのような基を末端官能基として有する分子を用いることができる。たとえば、末端官能基として、トリエトキシシリル基のような別のアルコキシシリル基、あるいは、トリクロロシリルのようなハロゲン化シリル基を有する分子を用いることができる。また、単分子膜6を形成するための分子のフッ化炭素の炭素鎖の長さも上述の分子の炭素鎖の長さ限定されるものではなく、先端にフッ化炭素基を備えるフッ化

炭素であれば炭素鎖の長さを自由に設計した分子を用いることができる。たとえば、具体的には、単分子膜6を形成するための分子として、下記(1)～(7)のよう

化1

な分子を用いることができる。

【0025】

【化1】

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	...(1)
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	...(2)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	...(3)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	...(4)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	...(5)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	...(6)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	...(7)

【0026】単分子膜6を形成するための分子として末端官能基がトリメトキシシリル基やハロゲン化シリル基を用いた場合には、50℃～150℃の常温、常圧で酸化膜3の水酸基と化学反応させることができるため、容易に単分子膜6を形成することができる。しかし、高温高圧化でこのプロセスを行うことも可能であり、この場合には、末端官能基がアルコール基の分子を用い、これを酸化膜3の水酸基と反応させ単分子膜6を形成することができる。

【0027】さらに、本実施の形態では、レチクル表面30を洗浄するとともに、清浄な酸化膜3を形成するために、紫外線-オゾン洗浄を行ったが、このプロセスを溶液を使った洗浄プロセスに代えることも可能である。たとえば、塩酸や硫酸等の酸や、塩酸や硫酸と過酸化水素水との混合液で洗浄することにより同様の効果が得られる。

【0028】また、本実施の形態では、試料表面に形成するフッ化炭素シラン分子の皮膜として単分子膜を形成したが、かならず単分子膜でなければならないわけではなく、2分子以上が積層された多分子膜にしても同様の効果が得られる。

【0029】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、所望のパターンを試料に投影するための原版であって、ゴミが付着しにくい原版を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a), (b), (c), (d)本発明の一実施の形態のレチクルの製造工程を示す説明図。

【符号の説明】

1・・・シリコン基板、2・・・支持枠、3・・・酸化膜、4・・・フッ化炭素シランの液体、5・・・密閉容器、6・・・フッ化炭素シラン分子の単分子膜、

【図1】

図1

